

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 755 973

(21) N° d'enregistrement national : 96 14418

(51) Int Cl⁶ : C 09 K 21/14, C 09 K 21/06, 21/04, C 08 L 75/04, 33/08, C 08 K 5/053, 3/32, C 08 J 7/04, D 06 M 11/71, 13/148, 15/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19.11.96.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : CHAVANOZ INDUSTRIE SOCIETE A RESPONSABILITE LIMITEE — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.05.98 Bulletin 98/21.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : BROUTIER ISABELLE et DAMOUR FRANCOIS XAVIER.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : GERMAIN ET MAUREAU.

(54) COMPOSITION IGNIFUGEANTE SANS HALOGENE, FIL IGNIFUGE AVEC CELLE-CI, ET STRUCTURE TEXTILE IGNIFUGE COMPORANT ET TELS FILS.

(57) L'invention concerne une composition ignifugeante sans halogène destinée à être appliquée sur un substrat, comprenant un liant polymère servant à lier la composition ignifugeante au substrat, et au moins un agent ignifugeant, les agents ignifugeants formant un système intumescant comprenant un agent source d'acide, et un agent source de carbone, à l'exclusion d'une source supplémentaire génératrice de gaz d'expansion, et le rapport pondéral entre l'agent source d'acide et l'agent source de carbone étant de 1,85.

L'invention concerne également des fils rendus ignifuges par application de la composition ignifugeante, et des structures textiles comportant de tels fils ignifuges.

FR 2 755 973 - A1



La présente invention concerne une composition ignifugeante, comprenant un agent intumescant, destinée à être appliquée sur un substrat, par exemple des fils ou structures textiles, afin de rendre ceux-ci plus résistants au feu. La présente invention sera plus particulièrement décrite par rapport à l'ignifugation de fils et structures textiles, et les exigences d'ininflammabilité de tels fils et structures textiles.

Il est déjà connu, par exemple par le brevet américain US-A-3 934 066, d'appliquer, par exemple par imprégnation, un agent intumescant à un support poreux, et d'incorporer ou appliquer ledit support ignifugé à des substrats combustibles, afin de les rendre ininflammables. L'agent intumescant comprend des composants solubles ou dispersibles dans l'eau, notamment un composé acide fort, thermodynamiquement stable, par exemple, l'acide phosphorique, et un composé polyhydrique carboné, par exemple, le pentaérythritol.

De manière générale, de tels agents intumescents sont également connus en association avec des matières plastiques. Une description assez détaillée du fonctionnement et de la composition de tels systèmes est donnée dans l'article du journal français intitulé "Plastiques Modernes, Dossiers Additifs, Août 1994", et l'article paru dans "Flame Retardants '94". Toutefois, et comme souligné dans ce document, l'application réelle de ces agents, par rapport au large choix possible, a été jusqu'à présent très limitée.

Dans la description et revendications, et conformément aux définitions données dans les articles précédents, les termes et expressions indiqués ci-après ont les significations suivantes :

- "un composé acide fort thermodynamiquement stable" est un composé qui libère un acide fort soit seul, soit in situ à partir d'un précurseur, à température élevée, c'est-à-dire entre environ 100°C et environ 250°C ;

- "un composé polyhydrique carboné" est un composé généralement choisi dans les différentes classes de carbohydrates, et qui présente une quantité relativement élevée de carbone et beaucoup de sites hydroxyles ;
- 5 - "un agent de gonflement ou expansion" est un agent distinct du composé acide fort et du composé polyhydrique carboné, qui libère des gaz ininflammables, tel que CO₂, et NH₃, au cours de sa dégradation thermique, et qui participent à l'effet intumescence, en 10 formant une structure expansée carbonée ; ces composés sont généralement des amines et des amides.

Le problème technique que s'est posé la demanderesse est d'obtenir une composition ignifugeante comprenant une fraction liante et un agent intumescence, en 15 gardant ou améliorant les propriétés de l'agent intumescence, sans altérer pour autant les propriétés de base de la fraction liante, par exemple sa thermosoudabilité, et/ou sa résistance à la reprise d'humidité, ce qui permettrait de l'appliquer à des 20 substrats, tels que des fils techniques ou des structures textiles, et obtenir une résistance au feu améliorée de ces produits.

La Demanderesse a donc étudié de telles compositions, et a découvert que la solution au problème 25 posé ci-avant réside dans la nécessité de partir d'une fraction liante, ayant elle-même une ininflammabilité minimum, ce qui permet d'apporter une souplesse quant à la quantité et la composition de l'agent intumescence à utiliser, à condition toutefois de respecter un certain 30 rapport entre le composé acide fort thermodégradable et le composé polyhydrique carboné.

Par conséquent, un objet de la présente invention concerne une composition plastique ignifugeante sans halogène, applicable à un substrat, comprenant une 35 fraction liante liant ladite composition, et un agent intumescence constitué par un composé acide fort,

thermodégradable, et un composé polyhydrique carboné. La composition est plus particulièrement caractérisée en ce que la fraction liante en tant que telle a un indice limite d'oxygène (ILO) au moins égal à 25 %, et l'agent 5 intumescant est constitué essentiellement par ledit composé acide fort et ledit composé polyhydrique carboné, l'extrait sec de la composition présentant un rapport pondéral entre ledit composé acide fort et ledit composé polyhydrique carboné compris entre 1,5 et 2, et de 10 préférence de 1,85.

La présente invention permet donc de se passer de tout autre agent ignifugeant, notamment toxique, comme la mélamine.

Un autre objet de la présente invention est un fil 15 composite ignifuge, comprenant une âme en matériau sans halogène, et une gaine en matière plastique, la composition de ladite matière plastique étant identique à la composition ignifugeante selon la définition donnée ci-dessus. Ce fil composite ignifuge peut être obtenu de 20 préférence par enduction de l'âme avec une telle composition ignifugeante. L'âme peut être de nature diverse, par exemple un fil en matière minérale ou organique, d'origine naturelle ou synthétique, telle qu'en verre, polyester, polyamide, polypropylène, polyéthylène, 25 et sans halogène ou composé halogéné.

Dans un mode d'exécution préféré de cet objet, le fil ignifuge présente un indice limite d'oxygène mesuré selon la norme NF G 07128 compris entre environ 40% et environ 50%, de préférence égal à 45%, et un taux 30 d'expansion intumescant compris entre environ 30% et environ 60%, de préférence égal à 50%.

Un troisième objet de la présente invention est une structure textile, assemblant ou enchevêtrant des fils ignifuges précédemment définis.

35 Un quatrième objet de la présente invention est une structure textile composite ignifugée, comprenant un

support fibreux sans halogène, et au moins une couche ou film revêtissant le support fibreux, ladite couche ou ledit film étant identique à la composition ignifugeante précédemment définie. Des structures textiles de ce type 5 peuvent être par exemple, des tissus techniques, des structures non-tissées, et des structures tricotées, servant par exemple, à fabriquer des stores, des rideaux et similaires.

La composition ignifugeante selon la présente 10 invention peut se présenter sous toute forme appropriée, que ce soit sous forme de mélange solide, fondu ou liquide. Toutefois, et de manière avantageuse, la composition ignifugeante se présente sous forme d'une dispersion aqueuse.

15 La fraction liante est, selon un mode d'exécution préféré de l'invention, constituée par un polymère ayant en tant que tel un indice limite d'oxygène (ILO) au moins égal à 25 %.

Selon un autre mode d'exécution préféré de 20 l'invention, la fraction liante comprend un polymère ayant en tant que tel un indice limite d'oxygène (ILO) inférieur à 25 %, et un adjuvant d'ignifugation, par exemple, un produit phosphoré anorganique. Un tel composé est disponible dans le commerce, par exemple auprès de la 25 société THOR. Cet adjuvant d'ignifugation peut être aussi un hydroxyde d'alumine, ou un composé organo-phosphoré.

Le polymère de la fraction liante n'est pas limité à un polymère en particulier, pour autant qu'il remplisse la fonction de liant de la composition ignifugeante. 30 Avantageusement, le liant polymère est un polyuréthane ou un polymère acrylique, auquel cas la fraction liante comporte un adjuvant d'ignifugation.

De préférence, le composé acide fort 35 thermodégradable est choisi parmi le groupe consistant en les acides phosphoriques, les acides boriques, ou un sel de ces derniers présentant un cation volatil, et de

préférence le polyphosphate d'ammonium. En effet, l'agent source d'acide est choisi pour pouvoir déshydrater de manière efficace l'agent source de carbone, à partir d'une certaine température ou en présence d'une flamme, et pour 5 libérer l'acide en dessous de la température de décomposition de l'agent source de carbone. Les sels à cation volatil de ces acides sont souvent utilisés, car ils permettent de libérer l'acide dans des domaines de température proches de la température d'inflammation du 10 substrat à ignifuger.

Le composé polyhydrique carboné est de préférence un amidon ou alcool polyhydrique, et plus préférentiellement le pentaérythritol. En effet, ces agents contiennent une quantité relativement élevée de 15 carbone et beaucoup de sites hydroxyles, ce qui favorise la formation d'un résidu expansé important.

Selon un mode préféré d'exécution de la présente invention, l'agent intumescant ne comporte pratiquement pas d'agents de gonflement ou expansion, autre que le 20 composé acide fort et/ou le composé polyhydrique carboné. En effet, ceci n'est pas obligatoire pour la formation d'une structure carbonée expansée, car la réaction seule du composé acide fort thermodégradable avec le composé polyhydrique carboné peut libérer suffisamment de gaz pour 25 expandir le résidu de charbon.

De manière préférentielle, l'extrait sec de la composition ignifugeante peut être constitué, en poids :
- de 30% à 50% en polyuréthane ;
- de 20% à 40% en polyphosphate d'ammonium ;
30 - de 10% à 30% en pentaérythritol.

Plus préférentiellement, l'extrait sec de la composition précédente est constitué, en poids, de 42,85% en polyuréthane, de 37,15 % en polyphosphate d'ammonium, et de 20 % en pentaérythritol.

Selon un autre mode d'exécution préféré de l'invention l'extrait sec de la composition ignifugeante peut être constitué, en poids :

5 - de 35% à 45% en polymère acrylique ;
- de 15% à 35% en polyphosphate d'ammonium ;
- de 10% à 15% en pentaérythritol ;
- de 10% à 30% en adjuvant d'ignifugation.

Dans ce cas, l'extrait sec de la composition est plus particulièrement constitué, en poids à l'état sec :

10 - de 42,11 % en polymère acrylique ;
- de 25,30 % en polyphosphate d'ammonium ;
- de 13,64 % en pentaérythritol ;
- de 18,95 % en adjuvant d'ignifugation.

15 Les exemples suivants permettront de mieux comprendre les avantages de la composition ignifugeante selon l'invention, en montrant les valeurs d'ILO mesurées conformément à la norme française NF G 07 128, le taux d'expansion et la reprise à l'humidité que la demanderesse a obtenues pour les formulations revendiquées.

20 La valeur indice limite d'oxygène (ILO) a été obtenue selon la méthode définie dans la norme NF G 07 128, la reprise à l'humidité est celle obtenue sur fil en milieu humide après 4 h à 100 % humidité, et à 20°C, et le taux d'expansion correspond au pourcentage d'expansion 25 obtenu après déclenchement du système intumescent.

Le Tableau 1 suivant donne deux exemples d'une composition ignifugeante selon la présente invention, avec une fraction liante à base d'un mélange de dispersions aqueuses de résines acryliques pures réticulables, vendues 30 sous le nom PLEXTOL® DV440 et PLEXTOL® NV604 par la société ROHM. Les pourcentages de composants donnés sont des pourcentages pondéraux de l'extrait sec.

TABLEAU 1

	Exemple 1	Exemple 2
Acryliques (liant)	40,15	53,1
Additifs	1,8	1,98
Polyphosphate d'ammonium	24,06	16,4
Pentaérythritol	16,06	8,85
Adjuvant d'ignifugation	17,93	19,67
ILO sur films réalisés au laboratoire	34%	44,00%
Taux d'expansion sur fil enduit	65,90%	43,50%
Reprise à l'humidité	1h = 2,76%	1h = 2,23%

REVENDICATIONS

1/ Composition plastique ignifugeante sans halogène, applicable à un substrat, comprenant une fraction liante liant ladite composition, et un agent 5 intumescient constitué au moins par un composé acide fort, thermodégradable, et un composé polyhydrique carboné, caractérisée en ce que la fraction liante en tant que telle a un indice limite d'oxygène (ILO) au moins égal à 25 %, et l'agent intumescient est constitué 10 essentiellement par ledit composé acide fort et ledit composé polyhydrique carboné, l'extrait sec de la composition présentant un rapport pondéral entre ledit composé acide fort et ledit composé polyhydrique carboné compris entre 1,5 et 2, et de préférence de 1,85.

15 2/ Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la fraction liante est constituée par un polymère ayant en tant que tel un indice limite d'oxygène (ILO) au moins égal à 25 %.

20 3/ Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la fraction liante comprend un polymère ayant en tant que tel un indice limite d'oxygène (ILO) inférieur à 25 %, et un adjuvant d'ignifugation, par exemple, un composé phosphoré inorganique.

25 4/ Composition ignifugeante selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une dispersion aqueuse.

30 5/ Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère de la fraction liante est un polyuréthane ou un polymère acrylique, auquel cas la fraction liante comporte un adjuvant d'ignifugation.

35 6/ Composition ignifugeante selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent intumescient ne comporte pratiquement pas d'agent de gonflement ou expansion, autre que le composé acide fort ou le composé polyhydrique carboné.

7/ Composition ignifugeante selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé acide fort thermodégradable est choisi parmi le groupe consistant en les acides phosphoriques, les acides 5 boriques, ou un sel de ces derniers présentant un cation volatil, et de préférence le polyphosphate d'ammonium.

8/ Composition ignifugeante selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé polyhydrique carboné est un amidon ou alcool polyhydrique, 10 et plus préférentiellement le pentaérythritol.

9/ Composition ignifugeante selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'extrait sec est constitué, en poids :

- de 30% à 50% en polyuréthane ;
- 15 - de 20% à 40% en polyphosphate d'ammonium ;
- de 10% à 30% en pentaérythritol.

10/ Composition ignifugeante selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'extrait sec est constitué, en poids, de 42,85% en polyuréthane, de 37,15% 20 en polyphosphate d'ammonium, et de 20% en pentaérythritol.

11/ Composition ignifugeante selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'extrait sec est constitué, en poids :

- de 35% à 45% en polymère acrylique ;
- 25 - de 15% à 35% en polyphosphate d'ammonium ;
- de 10% à 15% en pentaérythritol ;
- de 10% à 30% en adjuvant d'ignifugation.

12/ Composition ignifugeante selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'extrait sec est 30 constitué, en poids :

- de 42,11% en polymère acrylique ;
- de 25,30% en polyphosphate d'ammonium ;
- de 13,64% en pentaérythritol ;
- de 18,95% en adjuvant d'ignifugation.

13/ Fil composite ignifuge, comprenant une âme en matériau sans halogène, et une gaine en matière plastique, caractérisé en ce que ladite matière plastique est identique à la composition ignifugeante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14/ Fil composite ignifuge selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par enduction avec une composition ignifugeante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

15/ Fil ignifuge selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, caractérisé en ce qu'il présente un indice limite d'oxygène mesuré selon la norme NF G 07128 compris entre environ 40% et environ 50%, de préférence égal à 45%, et un taux d'expansion intumescant compris entre environ 30% et environ 60%, de préférence égal à 50%.

16/ Structure textile, assemblant ou enchevêtrant des fils selon l'une quelconque des revendications 13, 14 et 15.

17/ Structure textile composite ignifugée, comprenant un support fibreux sans halogène, et au moins une couche ou film revêtissant le support fibreux, caractérisée en ce que ladite couche ou le dit film est identique à la composition ignifugeante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche2755973
N° d'enregistrement
nationalFA 536078
FR 9614418

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL-6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y A	US 5 185 103 A (S.ESWARAHRISHNAN) * colonne 1, ligne 30 - colonne 4, ligne 48; tableaux 1,2 *	1,5-8 13,14	
Y A	US 4 256 786 A (G.M.DIAS) * colonne 1, ligne 11 - ligne 16 * * colonne 1, ligne 52 - colonne 2, ligne 65 * * revendications 1-3; exemples 1-3 *	1,4-8 12,17	
Y	US 4 265 963 A (R.MATALON) * colonne 1, ligne 60 - colonne 2, ligne 19 * * colonne 3, ligne 40 - colonne 4, ligne 53; revendications 1,6,11; tableau 1 *	1,4-8	
	-----		C09K C09D D06B D06M
1			
	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	13 Août 1997	Boulon, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			